Ueber

die Bestandtheile der Blüten

von

Arnica montana.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

vorgelegt

am 24. Juni 1891

von

Bernhard Börner

aus

Liebenburg

Prov. Hannover.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Hildesheim.

Druck von M. v. Witzleben (H. Fünfstück Nachf.)

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0077

Die zu der Familie der Compositen gehörende, über die ganze nördliche Halbkugel der alten und neuen Welt verbreitete **Stammpflanze der Arnicablüten** wurde erst im Mittelalter in allgemeinen Gebrauch gezogen und im achtzehnten Jahrhundert sogar als Fiebermittel zum Ersatz der Chinarinde empfohlen. Sie ist jetzt wie einstens vorzugsweise Liebling der Volksmedizin.

Die Pharmacopöe lässt nur noch die vom Kelch und Blütenboden befreiten Blüten zum Gebrauch zu.

Oft schon sind dieselben Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, doch sind die erhaltenen Resultate zum Theil ungenau

Die vorliegende Literatur der bereits gemachten Untersuchungen sei in folgendem kurz erwähnt:

Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe:

Litt. Lebourdais, Ann. Chem. Phys. (3.) 24. 63.; auch Ann. Chem. Pharm. 67. 251.

Walz, N. Jahrbuch der Pharm. 13. 175. 15. 329.

Pawesi, J. Chem. Min. 1839. 584.

Arnicin. Dieser von Lebourdais dargestellte, dann von Walz näher untersuchte Bitterstoff findet sich in der Wurzel, noch reichlicher in den Blüten.

Zur Darstellung aus den Arnicablumen kann man deren weingeistigen Auszug zur Entfernung von Chlorophyll mit Thierkohle behandeln, verdunsten, den Rückstand in Aether aufnehmen, welcher Arnicin und Fett löst, und beide durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist trennen. Auch kann man die wässerige Abkochung der Blumen mit Gerbsäure fällen, den etwas gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Weingeist ausziehen, der Lösung die Gerbsäure durch Schütteln mit Bleiglätte entziehen und sie, nach vorgängiger Entbleiung mittelst Schwefelwasserstoff, vom Weingeist mittelst Destillation befreien. Es scheidet sich alsdann zuerst Fett aus, worauf das Arnicin durch Wasserzusatz gefällt

durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Weingeist, digerieren der Lösung mit Thierkohle, Aufnehmen ihres Verdunstungsrückstandes mit Aether und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung gereinigt werden kann (Walz). Lebourdais behandelte das concentrirte wässerige Infusum der Blüten mit gereinigter Thierkohle, wusch diese mit Wasser und zog sie nach dem Trocknen mit heissem Weingeist aus, der beim Verdunsten das Arnicin hinterliess.

Die Arnicawurzel befreit Walz zunächst durch Destillation von ätherischem Oele, erschöpft sie dann mit Weingeist, digeriert den Auszug mit Bleioxyd und bringt ihn nach Entfernung des gelösten Bleies zur Trockne. Dem Rückstand wird das Arnicin durch Aether entzogen, die ätherische Lösung zur Entfernung von Harz, Fett und Farbstoff mit Kalilauge geschüttelt und nach der Behandlung mit Thierkohle verdunstet. Der Rückstand wird in schwachem Weingeist gelöst und die filtrirte Lösung mit Wasser gefällt oder verdunstet. Nach Walz enthalten dreizehn Pfund Wurzeln eine Unze Arnicin.

Das nach den Angaben von Walz dargestellte Arnicin bildet eine goldgelbe amorphe Masse, die sich nur wenig in Wasser, besser in wässerigen Alkalien und Ammoniak, gut in Alkohol und Aether löst. Seine weingeistige Lösung wird mit Bleiessig, durch salpetersaures Silber und Platinchlorid zersetzt. Durch verdünnte Säuren wird Arnicin ohne Zuckerbildung zersetzt.

Das ätherische Oel aus den Blüten von Arnica montana ist gelb bis grünlich braun, riecht eigenthümlich, reagirt schwach sauer, löst sich erst in 60 Theilen absolutem und in 100 Theilen gewöhnlichem Alkohol; dasjenige aus den Wurzeln ist gelb, von 0,98—0,99 spec. Gewicht, reagirt schwach sauer und löst sich schon in 2 Theilen gewöhnlichem und in jeder Menge absolutem Alkohol (Zeller).

O. Siegel (Ann. Chem. Pharm. 170. 345.) wies in dem wässerigen Destillate der Wurzel von Arnica montana Isobuttersäure nebst kleinen Mengen von Ameisensäure und Angelicasäure nach. Das ätherische Arnicaöl besteht nach ihm aus drei Gemengtheilen der Hauptsache nach: Isobuttersäure-Phlorylester, $^1/_5$ des Oeles ausmachend, Methyläther, eines unbestimmten Phlorals und grösseren Mengen von Thymohydrochinonmethylester.

Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie.

Arnica.

Die in früheren Zeiten angestellten und später wiederholten Untersuchungen von Arnica montana haben keine bestimmten Resultate geliefert.

Die Blüten, flores arnicae, Wohlverleiblumen, seit früheren Zeiten officinell, enthalten nach Walz ätherisches Oel, Gerbstoff, in Aether lösliches und darin unlösliches Harz, eine amorphe gelbe Masse, das Arnicagelb, und einen eigenthümlichen Stoff, der Arnicin genannt ist (s. unten).

Bei der Destillation mit Kalihydrat und Wasser geht mit dem Wasser ein flüchtiges Alkaloid über, welches Peretti für eigenthümlich hielt; nach O. Hesse enthielt das Destillat nur Ammoniak und Spuren von Trimethylamin.

Aehnliche Bestandtheile wie die Blumen enthält das Kraut.

Die Wurzeln geben bei der Destillation mit Wasser ätherisches Oel und ein saures Wasser, welches flüchtige Fettsäure enthält; der bei 251° siedende Theil des Oeles soll die Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_2$ haben. Ausserdem enthalten die Wurzeln neben Arnicin Gerbsäure, ein in Aether lösliches und darin unlösliches Harz, eine amorphe gelbe Masse, das Arnicagelb; Walz giebt die Elementaranalyse dieser Körper an, die bei dem Mangel an Reinheit werthlos ist.

Arnicin:

Eine Base, welche hauptsächlich in den Blüten, weniger in den Wurzeln von Arnica enthalten sein soll; und wiederholt in mehr oder weniger reinem Zustande dargestellt ist.

Chevalier und Lassaigne bezeichnen ein unreines Extract der Arnicablumen als Arnicin, welche Substanz nach ihrer Ansicht mit dem Cytisin (aus Cytisus laburnum) oder Cathartin (der Sennesblätter) identisch sein sollte.

Lebourdais stellte aus dem concentrirten Aufguss der Blumen mittelst Thierkohle eine amorphe bittere Masse dar, welche er Arnicin nannte.

Bastik giebt an, eine ähnlich wie Bibergeil riechende, nicht flüchtige Base aus den Arnicablumen erhalten zu haben, die mit Salzsäure ein krystallisiertes Salz bildet.

Walz gibt an, aus den Blüten und Kraut Arnicin erhalten zu haben, indem er den wässerigen Auszug mit Bleiessig und das Filtrat mit Gerbsäure fällte, aus dem letzteren Niederschlage die Gerbsäure abschied, den Rückstand mit Alkohol behandelte und das Alkoholextract mit Aether auszog.

Das Arnicin soll so als goldgelbe Masse von scharfem Geschmack erhalten werden; es soll ein Glycosid sein und seine Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{30}O_4$ entsprechen. Die Angaben von Walz sind zum Theil einander widersprechend, daher unzuverlässig.

Dragendorff, Ermittelung von Giften.

Die Angabe von Wilms, dass sich in den Arnicablüten ein wie Cantharidin wirkender und wie dieses zu isolierender Stoff finde, hat sich nicht bestätigt.

Auf Grund der über die chemische Beschaffenheit der Arnicablüten vorhandenen, noch mangelhaften und sogar unsicheren Thatsachen, welche die Litteratur einschliesst, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger eine eingehende Prüfung der Blüten von Arnica montana, um namentlich über das sogenannte Arnicin Aufschluss zu erhalten.

*

Möge es mir an dieser Stelle verstattet sein, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger für seine vielfache Unterstützung, welche er mir während der Ausführung der Arbeit zutheil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Gang der Untersuchung.

Die vollkommen getrockneten Blüten der Arnica wurden, um Farbstoff und Fett zunächst in Lösung zu bekommen, mit Petroleumäther extrahiert. Der Auszug zeigte eine dunkelgelbe Farbe. Nachdem die Blüten mit diesem Lösungsmittel vollständig erschöpft waren, wurde zur Extraction mit Alkohol geschritten, um das sogenannte Arnicin zu lösen.

Zum Schluss wurde eine Extraction mit Wasser vorgenommen, um die noch etwa darin vorhandenen Bestandtheile wie Zucker und Säuren u. s. w. auszuziehen.

A. Bestandtheile des Petroläther-Auszuges.

Um zunächst auf Alkaloide zu prüfen, wurde ein Theil des Petroläther-Auszuges mit angesäuertem Wasser ausgeschüttelt.

Der saure wässerige, wie auch nachher alkalisch gemachte Auszug wurde mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether wurde verdunstet und der Verdampfungs-Rückstand mit Wasser aufgenommen. Eine Prüfung mit allgemeinen Alkaloid-Reagentien verlief in beiden Fällen resultatlos.

Der Petroläther-Auszug wurde nun eingeengt und, um ihn von ätherischem Oel zu befreien, mit gespannten Wasserdämpfen behandelt. Es destillirt ein ätherisches Oel von saurer Reaction über, welches im Anfang farblos, später gelb wurde.

Das Extract wurde nun in siedendem Aceton gelöst. Beim Erkalten schied die Lösung einen weissen voluminösen Niederschlag ab, welcher abfiltrirt und mit Aceton ausgewaschen wurde.

Die eingehendere Untersuchung des so erhaltenen Niederschlages wird später auseinandergesetzt werden. Zunächst wenden wir uns der gelb gefärbten Acetonlösung zu.

Nach dem Eindunsten war nun das Hauptbestreben dahin gerichtet, das erhaltene Extract von Fett zu befreien. Zu diesem Zweck wurde sein Verhalten gegen Kalihydrat geprüft.

Durch eine fünfprocentige alkoholische Kalihydratlösung wurde in der Siedhitze vollständige Verseifung erzielt.

Das Reactionsproduct wurde nun auf sein halbes Volumen abgedampft und nach Zugabe von Wasser Kohlensäure eingeleitet, um weitere Einwirkungen von Kalihydrat abzuschneiden. Nach Zugabe von Sand wurde das Product zuerst im Dampfbad, dann im Sandbad zur Trockne gebracht.

Die trockene Masse wurde mit Petroläther, der schon zuvor als Lösungsmittel gedient hatte, im Soxhleth'schen Apparat extrahiert.

Der so erhaltene Petroläther-Auszug hinterliess nach dem Eindunsten geringe Mengen einer goldgelben, amorphen Masse von bitterem Geschmack, welche der Farbstoff der Blüte zu sein schien.

Da sich dieser in dem Petroläther-Auszug nur in geringer Menge finden liess, so musste sich die Hauptmenge dieses Farbstoffes in dem spirituösen Auszug finden. Diese Vermuthung fand, wie später gezeigt wird, ihre Bestätigung.

Untersuchung der gebildeten Seifen.

Der im Soxhlet'schen Apparat verbliebene Rückstand wurde, um die gebildeten Seifen in Lösung zu bekommen, mit verdünntem Alkohol ausgezogen.

Nachdem der Alkohol verdunstet war, wurde die wässerige Lösung der Seifen in der Siedhitze mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Erkalten wurden die so erhaltenen Fettsäuren mit heissem Wasser gewaschen, um etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen. Eine nun vorgenommene Lösung der Fettsäuren in Aceton zeigte keine Abscheidungen von etwa vorhandenem Cholesterin.

I. Bestimmung der Fettsäuren.

Zur Trennung der Fettsäuren wurde zunächst die Destillation im luftverdünnten Raume ausgeführt, da dieses Verfahren bei weitem nicht so umständlich erschien, wie die meist angewendete fractionirte Fällung mit Baryum resp. Magnesiumacetat.

Es wurden zwei Fractionen erhalten bei 220° C. und 270° C.

Nachdem beide Fractionen nochmals destilliert waren, wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Dieselben lagen bei 43° und 63° C.

Es wurde nun damit begonnen, eine Reinigung der Substanzen durch Umkrystallisieren zu erreichen.

Aus den sehr heissen concentrierten Lösungen schieden sich krystallinische Mengen aus, die stets die constanten Schmelzpunkte 43° und 63° C. zeigten.

Das bei 43° schmelzende Product lässt sich in schönen, warzenförmig gruppirten Nadeln erhalten.

Durch ihre Schmelzpuncte hatten die erhaltenen Säuren schon ihre Identität mit der Laurin- und Palmitinsäure gezeigt, so dass eine Charakterisierung durch die Darstellung von Barytsalzen ausreichend erschien.

Es wurden die Ausscheidungen von gleichem Schmelzpunct vereint und mit Baryumacetat gefällt.

Die dargestellten Barytsalze zeigten folgenden Barytgehalt:

Angewendete Substanz: 0,122.
Gefunden Ba SO_4 0,0527
= 0,03099 Ba
= 25,40% Ba.
Laurinsäure verlangt 25,42% Ba.
Schmelzpunct 43° C.
„ der Laurinsäure 43° C.

Angewendete Substanz: 0,152.
Gefunden Ba SO_4 0,055
= 0,032376 Ba
= 21,30% Ba.
Palmitinsäure verlangt 21,17% Ba.
Schmelzpunct der vorliegenden Säure 63° C.
„ der Palmitinsäure 63° C.

Die gefundenen Säuren sind mithin Laurin- und Palmitinsäure.

II. Prüfung auf Glycerin.

In der von den freien Fettsäuren befreiten Flüssigkeit musste sich etwa vorhandenes Glycerin befinden.

Um dasselbe nachweisen zu können, wurde wie folgt verfahren:

Die vorhandene freie Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryt entfernt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von einem Volumen Aether und zwei Volumen Alkohol ausgezogen.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdunstet. Der Rückstand war eine ölige Flüssigkeit.

Dieselbe wurde mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt; der für die Anwesenheit von Glycerin sprechende Geruch von Akrolein trat auf. Auch die Glycerinreaction mit Kupfersulfat und Kalilauge trat ein.

Untersuchung des aus Aceton krystallisierenden Körpers.

Der aus der erkalteten Acetonlösung des Farbstoffes sich krystallinisch ausscheidende Körper wurde, um ihn vollständig von dem ihm anhängenden Farbstoff zu befreien, mehrere Male aus siedendem Aceton umkrystallysiert. Es wurde so eine rein weisse, krystallinische, glänzende Masse erhalten. Der Schmelzpunct lag bei 63° C.

Um die Beschaffenheit des so erhaltenen Körpers aufzuklären, wurden zuerst mit ihm Cholesterinreactionen angestellt.

Sowohl gegen Schwefelsäure, wie auch Chloroform und Schwefelsäure verhielt er sich indifferent. Beim Eindampfen der Chloroformlösung trat keine Färbung ein. In Eisessig war derselbe unlöslich.

Sodann wurde sein Verhalten gegen Kalihydrat festgestellt.

Mehrere Male wurde eine Mischung aus gleichen Theilen des Körpers und Kalihydrat in absolutem Alkohol gelöst und zur Trockne gebracht.

Der Rückstand wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser aufgenommen und zur Entfernung des Aetzkalis Kohlensäure eingeleitet und abfiltriert. Das mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedhitze übersättigte Filtrat schied keine Substanzen aus.

Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wurde ausgewaschen und aus siedendem Aceton umkrystallisiert. Es resultierte dieselbe Masse wie vorher. Der Schmelzpunct war unverändert.

Einige Proben wurden in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 100° C. mit concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure erhitzt Beide Säuren hatten keine Einwirkung auf das Product. Der Schmelzpunct blieb derselbe.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgendes Resultat:

I. Angewendete Substanz: 0,13.

Gefunden 0,401 CO_2
= 0,10933 C
= 84,10% C
Gefunden 0,188 H_2O
= 0,02094 H
= 16,11% H

84,10 C
16,11 H
100,21%

II. Angewendete Substanz: 0,121.

Gefunden CO_2 0,373
= 0,10173 C
= 84,07% C
Gefunden 0,173 H_2O
= 0,01927 H
= 15,92% H

84,07% C
15,92% H
99,99%

Das Verhalten, sowie Schmelz- und Siedepunct des Körpers, wie auch Abwesenheit von Sauerstoff, geben Veranlassung, denselben für ein Glied der Reihe

$$Cn + H_2n + 2$$

zu halten oder für ein Gemisch mehrerer solcher Kohlenwasserstoffe.

B. Untersuchung des alkoholischen Auszuges.

Die mit Petroläther extrahierten Blüten wurden mit Alkohol ausgezogen. Das erhaltene Extract wurde mit gespannten Wasserdämpfen behandelt, um es von ätherischem Oele zu befreien. Das Extract löst sich zum Theil in Wasser und scheidet eine harzartige Masse ab.

Der vom Wasser gelöste Theil ist, wie später gezeigt wird, auf Zucker zu untersuchen. Die Verarbeitung dieses Theiles wird bei Untersuchung des wässerigen Auszuges abgehandelt werden.

Bei der Untersuchung der abgeschiedenen harzartigen Menge auf Arnicin wurde ein, dem in der Literatur angegebenen Verfahren entsprechender, Weg eingeschlagen. Die Menge wurde in Alkohol gelöst, mit neutralem Bleiacetat gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Der Bleiacetat-Niederschlag enthält ein, wie die Untersuchung ergab, grünes, geschmackloses Harz von unangenehmen Geruch.

Das Filtrat des Schwefelwasserstoff-Niederschlages hinterliess nach dem Verdunsten ein fast durchsichtiges Extract. Dieses wurde mit Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten hinterblieb eine durchsichtige, in grösseren Mengen röthlich gelbe, in dünneren Schichten goldgelbe Masse, das Arnicin.

Das chemische Verhalten stimmte mit dem von Walz dargestellten fast überein.

Dasselbe zeigte dieselben Eigenschaften, wie der in dem Petrolätherextract vorhandene vermeintliche Farbstoff, der nach Entfernung des Fettes mit Kalihydrat zurückblieb.

Dieses so erhaltene Arnicin war, wie schon erwähnt, leicht löslich in Aether und Alkohol, ausserdem in Benzol, Aceton und Methylalkohol, schwieriger löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Das Färbungsvermögen des Arnicins ist ein ausserordentliches, sodass es für Farbstoff der Arnicablüten gehalten werden muss.

Die Löslichkeit in wässeriger Kalilauge und Kalkwasser ist eine äusserst geringe und wird das Arnicin durch beide Flüssigkeiten nicht verändert.

Es wurde deshalb ein anderer Weg zur Darstellung des Arnicins eingeschlagen, welcher von Erfolg begleitet war.

Das Verfahren war folgendes:

Die getrockneten Blüten wurden $1^1/_2$ Tag lang mit frischem Aetzkalk und Wasser gekocht (250,0 g Aetzkalk auf 1 kg Blüten), dann 50,0 g Kalihydrat auf 1 kg Blüten zugegeben und noch 6 Stunden gekocht.

Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde abgepresst.

Die so erhaltene Flüssigkeit nimmt nur, wie eine Prüfung zeigte, Harz und verseiftes Pflanzenfett in Lösung auf, während das Arnicin ungelöst bleibt.

Die Blüten, welche getrocknet waren, wurden, unter Zugabe von Aetzkalk, zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die Zugabe

von Aetzkalk hat nur den Zweck, den Wassergehalt des Alkohols zu vermindern.

In den spirituösen Auszug wurde nun Kohlensäure eingeleitet, um die Einwirkungen noch etwa vorhandener ätzender Hydroxyde zu verhindern.

Von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft.

Der Rückstand wurde in Aether gelöst; die ätherische Lösung wurde einige Tage stehen gelassen, von dem entstandenen Niederschlage abgegossen, der Aether verdunstet. Das Verdunstungsproduct wurde in Aceton gelöst, die Lösung filtriert und das Aceton zum grössten Theile abdestilliert.

Die sehr concentrierte Acetonlösung scheidet beim Verdunsten in der Kälte den Farbstoff als mikrokrystallinische Masse aus.

Die Farbe des Arnicins ist, wie schon erwähnt, in grösseren Mengen rothgelb, in dünneren Schichten goldgelb, der Geruch heliotropartig.

Der Schmelzpunct desselben liegt bei 40° C., der Siedepunct bei 83° C.

Nachdem die Abwesenheit von Stickstoff in dem Arnicin festgestellt war, wurde eine Probe bei 70° C. längere Zeit getrocknet und zur Elementaranalyse verwendet.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben Folgendes:

I. Angewendete Substanz: 0,3795.
Gefunden:
CO_2 1,024 = 0,27928 C = 73,58% C
H_2O 0,3655 = 0,04065 H = 10,75% H
73,58% C
10,75% H
15,67% O

II. Angewendete Substanz: 0,3305.
Gefunden:
CO_2 0,885 = 0,24137 C = 73,14% C
H_2O 0,321 = 0,03575 H = 10,8% H
73,14% C
10,82% H
16,04% O

III. Angewendete Substanz: 0,324.
Gefunden:
CO_2 0,868 = 0,23673 C = 73,12% C.
H_2O 0,324 = 0,03603 H = 11,13% H.
73,12% C
11,17% H
15,75% O

IV. Angewendete Substanz: 0,211.
Gefunden:
CO_2 0,566 = 0,15437 C = 73,16% C
H_2O 0,211 = 0,023,50H = 11,17% H
73,16% C
11,17% H
15,67% O

V. Angewendete Substanz: 0,305.
Gefunden:
CO_2 0,831 = 0,22264 C = 72,9% C
H_2O 0,3 = 0,03341 H = 10,95% H
72,9% C
10,95% H
16,15% O

Vorstehende Resultate führen mithin zu der Formel:

$C_{12}H_{22}O_2$

—

Der Gehalt der Blüten an Arnicin beträgt fast 4%.

Chemische Charakteristik des Arnicins.

Werden 25 ccm einer 1% Lösung in mit Wasser verdünnter alkoholischer Kalilauge fünf Minuten mit Fehlingscher Lösung gekocht, so tritt keine Reduction ein.

Auch zeigt nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure das erhaltene Filtrat keine Reduction Fehlingscher Lösung. Die Annahme, dass das Arnicin ein Glycosid sein könnte, wurde also durch dieses Verhalten widerlegt.

Der Versuch, in das Arnicin mittelst Acetchlorid und Essigsäureanhydrid Acetylgruppen einzuführen, war ohne Erfolg.

Jodäthyl zeigte bei zwölfstündigem Erhitzen auf 100° C. im zugeschmolzenen Rohr keine Einwirkung, konnte vielmehr unverändert abdestilliert werden.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Wärme wird das Arnicin unter heftiger Reaction in ein hellbraunes Harz verwandelt. Mit Wasserdämpfen flüchtige Producte entstehen hierbei nicht. Ein etwa entstandenes Product, welches Stickstoff enthält, konnte nicht constatirt werden. Es war mithin nicht anzunehmen, dass das Arnicin eine Verbindung der aromatischen Reihe war.

Einwirkung von Zinkstaub.

Mischt man Arnicin mit der zehnfachen Menge Zinkstaub und erhitzt die Mischung, so tritt erst bei beginnender Rotglut Reaction ein.

Es wurden fünfzehn Gramm mit hundertfünfzig Gramm Zinkstaub innig gemischt und in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungs-Röhre gebracht. Hierauf wurde noch eine 25 cm lange Schicht von Zinkstaub vorgelegt. Das offene Ende der Röhre stand mit einem U-Rohr in Verbindung; das gebildete Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen.

Nachdem der vorgelegte Zinkstaub zur mässigen Rotglut erhitzt war, wurde mit dem Erhitzen des Arnicins begonnen.

An gasförmigen Producten wurde beim Beginn der Destillation ein mit nichtleuchtender Flamme brennbares Gas und später ein leuchtendes Gas, Aethylen, nachgewiesen.

In den U-Röhren sammelte sich ein schweres, hellgelbes Oel an. Dasselbe wurde der fractionierten Destillation unterworfen. Eine Trennung der einzelnen Bestandtheile war, da die Siedepuncte zu nahe bei einander lagen, nicht möglich.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd.

Da Aetzkali in alkoholischer Lösung nicht auf Arnicin einwirkt, wurde die Wirkung schmelzenden Aetzkalis versucht.

Die erhaltene Schmelze löst sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in Wasser. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied die wässerige Lösung der gebildeten Seifen reichliche Mengen Fettsäuren aus.

Nach Trennung von der untenstehenden Flüssigkeit wurden dieselben gewaschen, getrocknet und sodann zur Bestimmung der einzelnen Säuren geschritten.

Eine Prüfung auf flüchtige Fettsäuren verlief resultatlos.

Zunächst wurde wiederum zur Destillation im luftverdünnten Raum geschritten.

Es wurden zwei Fractionen erhalten bei 205° und 270° C. Nachdem beide Fractionen nochmals destillirt waren, wurde zu einer Krystallisation geschritten. Da nur bei dem bei 270° destillierenden Product krystallinische Ausscheidungen erzielt wurden, so wurde das erste Destillat fractioniert mit essigsaurem Baryt gefällt. Von jeder Fraction wurden die Schmelzpuncte der wieder frei gemachten Säuren bestimmt und folgende Resultate erhalten:

1. Fällung: Schmelzpunct 41° C.
2. „ „ 31° C.
3. „ „ 31° C.
4. „ „ 31° C.

Die aus dem bei 270° C. destillierenden Product erhaltene Säure schmolz bei 62° C.

Die erhaltenen Säuren hatten sich durch ihre Schmelzpuncte schon als identisch mit der Caprin- und Palmitinsäure erwiesen. Zur weiteren Identificirung wurde nun eine Fällung mit essigsaurem Baryt vorgenommen.

Die erhaltenen Barytsalze zeigten folgenden Barytgehalt:

Angewendete Substanz: 0,23.
Gefunden: Ba SO_4 0,112
= 0,06586 Ba
= 28,64% Ba
Caprinsäure verlangt 28,60% Ba

Angewendete Substanz: 0,205.
Gefunden: 0,074 Ba SO_4
= 0,04352 Ba
= 21,23% Ba
Palmitinsäure verlangt 21,17% Ba

Trockene Destillation.

Der Siedepunct des Arnicins liegt, wie schon erwähnt, bei 83° C.

Bei 120—130° C. tritt Zersetzung des Arnicins ein. Bei weiterem Erhitzen steigt die Temperatur rasch auf 160° C. Es destilliert bei 160—180° C. ein rothbraunes Oel über. Bei 260° C. destilliert ein dunkelgelbes Oel.

Es lässt sich so die ganze Menge des in der Retorte befindlichen Productes destillieren.

Das bei 260° C. übergehende Destillat scheidet bei längerem Stehen Krystalle aus.

Auf Zusatz von Aceton findet sofort eine grössere Abscheidung dieser Krystalle statt.

Die Abscheidung wurde aus siedendem Aceton umkrystallisiert und so rein weisse Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunct derselben liegt bei 215° C.

Dieselben ergeben folgende Reactionen: Die Chloroformlösung wird nach Zusatz von concentrierter Schwefelsäure und Umschütteln violett, die Schwefelsäure dunkelroth gefärbt.

Mit Essigsäureanhydrid übergossen, zeigte eine weitere Probe auf Zusatz weniger Tropfen concentrierter Schwefelsäure Rothfärbung, später trat Blaufärbung ein.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgendes Resultat:

Angewendete Substanz: 0,204.
CO_2 0,625 = 0,17046 C = 83,56% C
H_2O 0,191 = 0,02127 H = 10,43%

Angewendete Substanz: 0,268.
CO_2 0,832 = 0,22446 C = 83,70%
H_2O 0,251 = 0,02795 H = 10,45%

Vorstehende Analysen ergeben folgende Formel: $C_{17}H_{26}O$.

Ein Versuch, Acetylgruppen einzuführen, gelang nicht.

Bei Beobachtung von Lösungen von verschiedener Concentration und in verschiedenen Lösungsmitteln im Spectralapparat wurde nur das blaue Ende des Spectrums absorbiert, die Theile bis zum Grün werden durchgelassen, Absorptionslinien zeigten sich nicht.

C. Untersuchung des wässerigen Auszuges.

Prüfung auf die in der Arnicablüte vorhandenen organischen Säuren.

Die Bedeutung der sogenannten Pflanzensäuren beim Leben einer Pflanze steht ausser Zweifel, nicht minder auch die Thatsache, dass aus dem Auftreten mancher Carbonsäuren in den Organen der Pflanze Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge in der Pflanzenzelle gestattet sind.

Aus diesem Grunde wurden auch die Blüten der Arnica in dieser Richtung untersucht.

Der wässerige Auszug wurde verdampft. Die zurückbleibende braunrothe Flüssigkeit wurde in der Siedhitze mit essigsaurem Blei versetzt und der entstandene Niederschlag am anderen Tage abfiltriert. Das Filtrat ist, wie später gezeigt wird, auf Zucker zu untersuchen, während der Niederschlag auf Säuren geprüft wurde.

Die nach der Zerlegung des Niederschlages mittelst kohlensaurem Natron erhaltene, stark gefärbte Flüssigkeit wurde concentriert, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung mit Kohle behandelt. Nach der Verdunstung des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen. Diese Lösung musste die etwa vorhandenen Säuren als Alkalisalze enthalten.

Nach Zusatz von Essigsäure wurde mit Chlorcalcium versetzt. Es zeigte sich keine Fällung.

Oxalsäure war also nicht vorhanden. Auch nach Neutralisation mit Ammoniak blieb die Lösung klar, selbst nach längerem Stehen, woraus auf die Abwesenheit der Weinsäure geschlossen werden konnte.

Beim Kochen blieb die Flüssigkeit vollständig klar, sodass die Anwesenheit der Citronensäure nicht anzunehmen war.

Die Flüssigkeit konnte nunmehr nur noch Bernsteinsäure und Aepfelsäure enthalten, da von den genannten Säuren Aepfelsäure keinen, Bernsteinsäure nur sehr schwer einen Niederschlag mit Chlorcalcium hervorzurufen im Stande ist.

Zur weiteren Prüfung wurden nun die Kalksalze mittelst verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers mit Wasser aufgenommen.

Ein Theil dieser wässerigen Lösung wurde genau mit Natronlauge neutralisiert, auf ein geringes Volumen eingedampft und hierauf mit dem sechsfachen Alkohol vermischt. Als Bodensatz wurde das äpfelsaure Alkali als dicke ölige Flüssigkeit erhalten, während das bernsteinsaure

doch sind die Darstellungsmethoden mangelhaft und wurden nur unreine Präparate erhalten, über deren chemische Natur man zweifelhaft blieb. Die bereits geschilderte Darstellungsweise sei nochmals erwähnt.

Die getrockneten Blüten wurden $1^1/_2$ Tage lang mit frischem Aetzkalk und Wasser (250,0 gr Aetzkalk auf 1 kg Blüten) digeriert, dann 50,0 gr Kalihydrat zugegeben und noch sechs Stunden gekocht.

Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde abgepresst.

In die so erhaltene Lösung geht nur Harz und verseiftes Pflanzenfett.

Die getrockneten Blüten wurden jetzt, unter Zugabe von Aetzkalk, zweimal mit Alkohol ausgekocht. Der Zusatz von Aetzkalk hat nur den Zweck, den Wassergehalt des Alkohols zu vermindern.

In den alkoholischen Auszug wurde Kohlensäure eingeleitet, um die Einwirkungen noch etwa vorhandener ätzender Hydroxyde zu verhindern. Von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft.

Der Rückstand wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung einige Tage stehen gelassen, von dem entstandenen Niederschlage abgegossen und der Aether verdunstet.

Das Verdunstungsproduct wurde in Aceton gelöst, die Lösung filtriert und das Aceton zum grössten Theile abdestilliert.

Die sehr concentrierte Acetonlösung scheidet beim Verdunsten in der Kälte den Farbstoff als mikrokrystallinische Masse aus, welche bei längerem Stehen an der Luft zerfliesst. Der Schmelzpunct liegt bei 40° C., der Siedepunct bei 83° C.

Die Farbe des Arnicins ist in grösseren Mengen rothgelb, in dünneren Schichten goldgelb. Der Geruch ist eigenartig, an Heliotrop erinnernd, tritt namentlich beim Erwärmen hervor; der Geschmack ist bitter.

Das Arnicin ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton und Methylalkohol, schwieriger in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser, Kalkwasser und Alkalien.

Das Färbungsvermögen ist ein ausserordentliches, sodass es für den Träger des Farbstoffes der Blüten zu erklären ist.

Das Arnicin besitzt die empirische Formel $C_{12}H_{22}O_2$.

Die frühere Vermuthung, dass das Arnicin ein Glycosid oder Bitterstoff sei, wird durch sein Verhalten widerlegt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Fettsäuren, hauptsächlich Caprin- und Palmitinsäure.

Der Gehalt der Blüten an Arnicin beträgt etwa 4%.

Die Darstellung des zu den Untersuchungen verwendeten Arnicins hat die Firma **Diedr. Buschmann** in Braunschweig in entgegenkommender Weise ausgeführt.